

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 055 774 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

29.11.2000 Patentblatt 2000/48

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **D21H 21/30, C08K 5/00**

(21) Anmeldenummer: **00110803.4**

(22) Anmeldetag: **20.05.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstattungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **22.05.1999 DE 19923778**

(71) Anmelder: **SÜD-CHEMIE AG**

**80333 München (DE)**

(72) Erfinder:

• **Ruf, Friedrich Dr.**

**84184 Tiefenbach / Ast (DE)**

• **Weigl, Christian**

**81247 München (DE)**

• **Weigl, Josef**

**80999 München (DE)**

(74) Vertreter:

**Reitzner, Bruno, Dr. et al**

**Splanemann Reitzner**

**Baronetzky Westendorp**

**Patentanwälte**

**Rumfordstrasse 7**

**80469 München (DE)**

(54) **Kationisch modifizierte Aufhellerdispersion für die Papierindustrie**

(57) Beschrieben wird eine kationisch modifizierte Aufhellerdispersion für die Papierindustrie, enthaltend

(a) einen anionischen optischen Aufheller, (b) ein nicht-ionisches bzw. anionisches oder schwach kationisches Schutzkolloid und (c) ein kationisches oder kationisiertes Polymer. Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung dieser Aufhellerdispersion, deren Verwendung sowie diese Dispersion enthaltende bzw. damit bestrichene Papier.

## B schreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine kationisch modifizierte Aufhellerdispersion für die Papierindustrie.

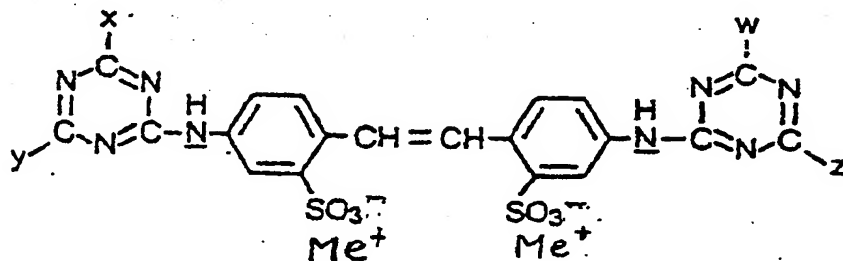
[0002] Der Weißgrad von Papieren und Kartonagen ist ein wesentlicher technischer Parameter des Endproduktes. Die wichtigsten Rohstoffe der Papiererzeugung, Zellstoff und Holzstoff, sind aber nicht reinweiß, sondern gelbstichig. Vom menschlichen Auge wird ein gelbes Weiß als dunkler empfunden als ein bläuliches Weiß. Für die Erzeugung eines weißes Papiers ist es also nötig, den Gelbstich mit Unterstützung bestimmter Hilfsmittel, u.a. durch Zugabe von optischen Aufhellern zu beseitigen.

[0003] Durch die aus der zunehmenden ökologischen Verpflichtung resultierende Einführung der chlorfreien Bleiche ist die durchschnittliche Weiße der verfügbaren Zellstoffe in letzter Zeit allerdings zurückgegangen. Gleichzeitig erhöhte sich der Gelbwert. Der vermehrte Einsatz von Altpapier auch in hochwertigen Druckpapieren hat ebenfalls eine Reduzierung der Weiße zur Folge.

[0004] Die optischen Aufheller haben nun die Fähigkeit, durch Fluoreszenz den Gelbstich auszugleichen, ohne gleichzeitig die Helligkeit zu vermindern. Die optischen Aufheller adsorbieren UV-Licht mit einem Maximum bei 350 - 360 nm und wandeln es in sichtbares blaues Licht mit einem Maximum bei 440 nm um. Die Substanzen sind sehr effektiv, so daß schon die Zugabe einer kleinen Menge einen großen Einfluß auf die Weiße des Papiers hat. Durch den Einsatz optischer Aufheller in der Papiermasse, bei der Oberflächenleimung oder im Strich ist man in der Lage, Papiere mit hoher Weiße herzustellen.

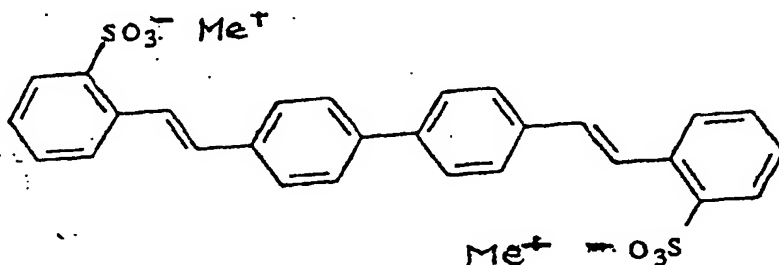
[0005] Die optischen Aufheller besitzen im allgemeinen einen anionischen Ladungscharakter und verhalten sich in vielen Fällen wie substantive Farbstoffe.

[0006] Für die Verwendung als Aufheller in der Papierindustrie haben sich aufgrund ihrer Affinität zu Cellulose die Derivate der Diamino-Stilben-Disulfonsäuren durchsetzen können. Tendenziell haben Typen mit hoher Löslichkeit eine geringere Affinität zur Faser. Die verfügbaren Produkte haben prinzipiell alle die nachstehend angegebene Grundstruktur:



worin Me Alkali, vorzugsweise Natrium, und x, y, w und z verschiedene Endgruppen, wie Halogen-, Alkyl-, Hydroxy- oder Alkylsulfogruppen darstellen. Neben den Disulfonsäurederivaten gibt es auch die Tetra- und Hexasulfonsäurederivate mit 4 bzw. 6 Sulfogruppen im Molekül. Die Löslichkeit und die Säurestabilität nehmen mit der Anzahl der Sulfogruppen zu, während die Affinität zur Faser abnimmt.

[0007] Als alternative Aufheller für die Papierindustrie wurden in neuerer Zeit Distyryldiphenyl-Derivate eingeführt. Der Vorteil dieser Produkte besteht in einer Verdoppelung der Stilbengruppe, womit die Effizienz deutlich gesteigert werden konnte. Diese Verbindungen haben die allgemeine Grundstruktur:



wobei die Anzahl der Sulfogruppen auch bis zu 6 betragen kann.

[0008] Ein für die Wirksamkeit ausschlaggebendes Merkmal der optischen Aufheller vom Diamino-Stilben-Sulfonsäuretyp ist die Existenz von zwei verschiedenen Atomanordnungen (Cis-Trans-Isomerie). Nur in der Trans-Form kann der optische Aufheller fluoreszieren, während die Cis-Form hierzu nicht in der Lage ist. Handelsübliche Aufhellerlösungen liegen in der Trans-Form vor. Durch die Einwirkung von Licht findet eine Umwandlung in die Cis-Form statt, die durch eine ausreichende Fixierung des Aufhellers an einer Oberfläche zum Teil vermieden werden kann. Die Aufheller müssen aus diesem Grund an geeignete Trägermaterialien (Carrier) gebunden werden.

[0009] Beim Einsatz der optischen Aufheller in der Papiermasse fungiert Cellulose als Trägermaterial, da Aufheller eine natürliche Affinität zu dieser besitzen. Die Substantivität bewirkt, daß der Aufheller aufgrund von Elektronenwechselwirkungen mit den OH-Gruppen der Cellulose an der Faser adsorbiert wird, obwohl beide Substanzen negativ geladen sind.

[0010] Da die optischen Aufheller aber keine Affinität zu Pigmenten oder synthetischen Bindemitteln haben, muß in Streichfarben grundsätzlich eine weitere Komponente zugegeben werden, auf der die Aufheller aufziehen können. Als Trägermaterialien wirken z. B. Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Stärke, Casein, Polyacrylat-Verdicker, Melamin-, Formaldehyd-(MF)- und Harnstoff-Formaldehyd-(HF)-Harze und Polyglykole. Da diese Stoffe häufig eingesetzte Co-Binder oder Vernetzungsmittel sind, ist die Möglichkeit der optischen Aufhellung auch in Streichfarben gegeben.

[0011] Die Anwendung von optischen Aufhellern in der Masse für holzfreie Papiere oder für Papiere mit einem geringen Anteil an mechanischen Fasern hat in den letzten Jahren extrem zugenommen. Bei Zeitungsdruck, verbessertem Zeitungsdruck und SC-Papier (Super Calandered Papier) wurden dagegen in der Vergangenheit keine Aufheller verwendet.

[0012] Der Hauptgrund dafür ist, daß optische Aufheller als anionische Substanzen durch kationische Hilfsmittel, wie Alaun, kationische Leimungs-, Naßfest- und Retentionsmittel gestört werden. Dies ist um so gravierender, je höher die kationische Ladungsdichte des Hilfsmittels ist.

[0013] Besonders die Zugabe von stark kationischen Fixiermitteln, die als Ersatz von Alaun (Al-Sulfat) bei der neutralen Papierherstellung eingesetzt werden, kommt es zur Löschung bzw. Ausfällung von anionischen Aufhellern. Dasselbe gilt für kationische Zusätze in Leimpresenformulierungen (wie z. B. kationische Stärke, kationische Dialkyldiketene (AKD), kationische synthetische Oberflächenleimungsmittel) und in Streichfarben.

[0014] Vor allem bei kationischen Streichfarbenformulierungen, die bei gestrichenen Inkjet-Papieren zum Stand der Technik gehören, versagen anionische Aufheller. Kationische Aufheller entsprechen aber nicht der 36. Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes (BGA) für Farbstoffe in Lebensmittelverpackungen. Werden hochweiße Papiere gefordert, so können vielfach die qualitativen und wirtschaftlichen Vorteile von kationischen Leimungs- oder Streichfarbensystemen wegen des Weißeverlustes und der Schädigung des anionischen optischen Aufhellers nicht genutzt werden.

[0015] Die DE 26 28 571 A1 beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung der Wirkung von optischen Aufhellern in der Papierindustrie, wobei anionische Aufheller mit einem Polypiperidiniumhalogenid (einem kationischen Polymer), das sich in dispergiertem Zustand auf einem feinteiligen Träger adsorbiert befindet, in Berührung gebracht werden. Der Träger kann z. B. einen feinteiligen anorganischen Füllstoff oder einen feinteiligen organischen Stoff, wie Stärke, Carboxymethylcellulose, feinteilige Zellstofffasern oder feinteiligen Holzschliff, darstellen. Unter den feinteiligen Trägern (dies gilt auch für Stärke) versteht man Substanzen, die nicht in kolloidaler gelöster Form vorliegen, d. h. das kationische Polymer zieht auf die Oberfläche des anorganischen oder organischen Trägers auf.

[0016] Die CH 6 17 453 A5 beschreibt wäßrige Lösungen wasserlöslicher optischer Aufheller, die einen anionischen optischen Aufheller, ein Amioplast-Vorkondensat (ein kationisches Polymer) und gegebenenfalls einen zusätzlichen Lösungsvermittler enthalten. Der Lösungsvermittler kann beispielsweise ein Polyglykol sein. Es handelt sich hierbei aber nicht um ein Schutzkolloid. Ferner ist die Aufhellerdispersion anionisch.

[0017] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Aufhellerwirkung von anionisch optischen Aufhellern in Anwesenheit von kationischen Störsubstanzen bzw. kationischen Oberflächen- und Streichfarbenformulierungen zu verbessern. Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein Ausbluten des Aufhellers zu vermindern und seine Lichtstabilität zu erhöhen.

[0018] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine kationisch modifizierte Aufhellerdispersion für die Papierindustrie gelöst, die

- a) einen anionischen optischen Aufheller,
- b) ein nichtionisches bzw. anionisches oder schwach kationisches Schutzkolloid und
- c) ein kationisches oder kationisiertes Polymer enthält.

[0019] Vorzugsweise ist das anionische Schutzkolloid schwach anionisch. Unter dem Begriff "schwach anionisch"

bzw. "schwach kationisch" versteht man, daß das Schutzkolloid eine Ladungsdichte von weniger als 1 mmol/g, vorzugsweise um etwa 0,25 mmol/g hat.

[0020] Man nimmt an, daß das Schutzkolloid (b) den anionischen Aufheller (a) umhüllt, so daß nur eine geringe Wechselwirkung mit dem kationischen oder kationisierten Polymer (c) stattfindet, wodurch ein Ausflocken des Aufhellers (a) und eine damit einhergehende Fluoreszenzlöschung verhindert wird. Wie nachstehend noch näher erläutert wird, kann nach einer zweiten Ausführungsform der Erfindung auch das kationische Polymer umhüllt werden (Koazervatbildung) wodurch ein Ausflocken des Aufhellers (a) verhindert wird, auch wenn dieser jetzt nicht mehr umhüllt ist.

[0021] Die Ladungsdichte wird nach folgender Methode bestimmt: eine wäßrige Dispersion des schwach anionischen bzw. schwach kationischen Schutzkolloids wird in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% mit einem Standard-Polyelektrolyten entgegengesetzter Ladung nach der Streaming Current Detection(SCD)-Methode titriert. Diese Methode ist im einzelnen in der Literaturstelle Peter Heß, "Untersuchungen zur Anwendung der Polyelektrolyttitration auf dem Gebiet der Papierherstellung", Dissertation Technische Hochschule Darmstadt, 1983, beschrieben.

[0022] Es können aber auch stärker anionische Schutzkolloide (b) mit einer Ladungsdichte von etwa 1 bis 1,5 mmol/g verwendet werden.

[0023] Durch die optimale Fixierung des kationisch modifizierten Aufhellers an der Faser sowie durch seine schwach kationische Ladung (Ladungsdichte der Dispersion etwa 0,001 bis 0,5 mmol/g, vorzugsweise von 0,01 bis 0,3 mmol/g) lassen sich auch unter erschwerten Bedingungen, z. B. in Gegenwart von  $Al^{+3}$ -Ionen, kationischen Fixier-, Naßfest- und Leimungsmitteln, ausgezeichnete Aufhellerwirkungen sogar bei stark holzhaltigen und altpapier(AP)-haltigen Stoffsystemen erzielen.

[0024] Die kationisch modifizierten Aufheller lassen sich auch ohne Probleme in kationischen Leimpressenformulierungen und Streichfarbensystemen einsetzen. Neben einer ausgezeichneten Aufhellerwirkung in kationischen Leim- und Streichfarbenformulierungen werden auch erhebliche Qualitätsverbesserungen im Hinblick auf Inkjet-Bedruckbarkeit, und die Verbesserung der Ausblut- und Lichteinheit von Inkjet-Farben erzielt.

[0025] Durch die Zugabe der erfindungsgemäßen kationisch modifizierten Aufheller ist nicht nur der angestrebte Verzicht der reduktiven Bleiche realisierbar, sondern es sind auch die von vielen Herstellern von Altpapier und holzhaltigem (h.h.) Papier gewünschten, um 3 bis 4 Punkte höheren Weißgrade wirtschaftlich erzielbar. Dabei kann vor allem der synergistische Bleich- und Aufhellereffekt genutzt werden, der sich mit Kombinationen von Photoaktivatoren und optischen Aufhellern ergibt. Geeignete Photoaktivatoren sind z.B. in den EP-A-0 588 767 und EP-A-0 588 768 sowie in der DE-A-199 16 078.3 beschrieben.

[0026] Der als Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäße, kationisch modifizierte Aufhellerdispersion verwendete anionische optische Aufheller ist vorzugsweise ein Stilbenderivat oder eine Distyryldiphenylverbindung, wie sie vorstehend bei der Diskussion des Standes der Technik angegeben wurden.

[0027] Das nichtionische Schutzkolloid ist vorzugsweise Polyvinylalkohol (PVA), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyethylenglykol (PEG), Polyacrylamid (PAA) und/oder ein nichtionisches oder amphoterisches Polysaccharid, das anionische Schutzkolloid ein Polysaccharid mit einer Ladungsdichte von bis zu etwa 1,5, vorzugsweise von bis zu 1,0 mmol/g und das schwach kationische Schutzkolloid ein kationisiertes Polysaccharid, wie Galaktomannan oder Guar mit einer Ladungsdichte von bis zu etwa 1 mmol/g.

[0028] Die nichtionischen Schutzkolloide sind im allgemeinen Handelsprodukte. So wird z.B. PVA durch Teil- oder Vollverseifung vom Polyvinylacetat erhalten. Handelsprodukte sind die "Mowiol®"-Typen der Firma Hoechst AG, z.B. Mowiol 3-83, Mowiol 4-88 (teilverseift), Mowiol 3-98, Mowiol 4-98 und Mowiol 6-98 (vollverseift). Die erzielbaren Feststoffgehalte ergeben sich aus der Verseifungszahl und dem Molekulargewicht.

[0029] Geeignete Polyvinylpyrrolidone (PVP) werden zum Beispiel von der Firma BASF AG in den Handel gebracht. Sie weisen nach Angaben des Herstellers folgende Molekulargewichte auf:

K 15 : MG = 8 500; K 30 : MG = 38 000; K 90 : MG = 700 000

[0030] Auch Polyethylenglykole (PEG) können als Schutzkolloide verwendet werden. Die günstigsten Effekte konnten im Molekulargewichtsbereich zwischen 1 500 - 3 000 erzielt werden. Weitere nichtionische, wasserlösliche Polymere sind handelsübliche Polyacrylamide (PAA).

[0031] Die nichtionischen oder amphoterischen Polysaccharide werden beispielsweise von der Firma Meyhall (Galactomannane, Guars) sowie von Stärkeherstellern (Cerestar, Roguette, u.a.) vertrieben.

[0032] Die vorzugsweise schwach anionischen Schutzkolloide sind ebenfalls im Handel unter den Bezeichnungen Galactomannan, Guar, Stärke erhältlich.

[0033] Nachstehend ist ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von nichtionischen bzw. schwach kationischen Schutzkolloid-Dispersionen angegeben.

[0034] Das Schutzkolloid (z.B. PVA) wird unter Rühren in Wasser eingestreut. Die Mischung wird auf eine Mindesttemperatur von 90°C erwärmt, bis der PVA vollständig gelöst ist. Nach dem Abkühlen auf etwa 60-65°C werden die vorgesehenen kationischen Hilfsmittel (z.B. Poly-DADMAC) sowie die nichtionischen Hilfsmittel (z.B. PVP oder PEG)

langsam unter Rühren zugesetzt und eingerührt. Anschließend können weitere Chemikalien unter Rühren zugesetzt werden.

[0035] Die schwach kationischen Schutzkolloid-Dispersionen können z.B. wie folgt hergestellt werden:

Beispiel A

[0036] Herstellung einer schwach kationischen PVA-Dispersion:

100 Gew.-Teile PVA (Mowiol 4-98), fest  
6,5 Gew.-Teile Poly-DADMAC (Certrex 340) WS\* 38%  
3 Gew.-Teile PVP K 30 (Luviskol K 30) WS 30%  
2,5 Gew.-Teile PEG Mol-Gew. 2000 W, fest  
0,04 Gew.-Teile Etingal L (Handelsware).

[0037] Der PVA wird in 350 Gew.-Teilen Wasser bei 95°C über 30 Minuten aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen auf 60°C werden die restlichen Chemikalien eingerührt. Die Dispersion hat eine Ladungsdichte von 0,10 bis 0,70 mmol/g.

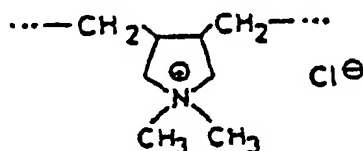
Beispiel B

[0038] Herstellung einer 30%-igen, stärker kationischen PVA-Dispersion:

100 Gew.-Teile PVA Mowiol 3-83  
30 Gew.-Teile Poly-DADMAC (Certrex 340) WS 38%  
4 Gew.-Teile PVP K 30 (Luviskol K 30) WS 30%  
3 Gew.-Teile PEG Mol-Gew. 3000  
0,04 Gew.-Teile Etingal L.

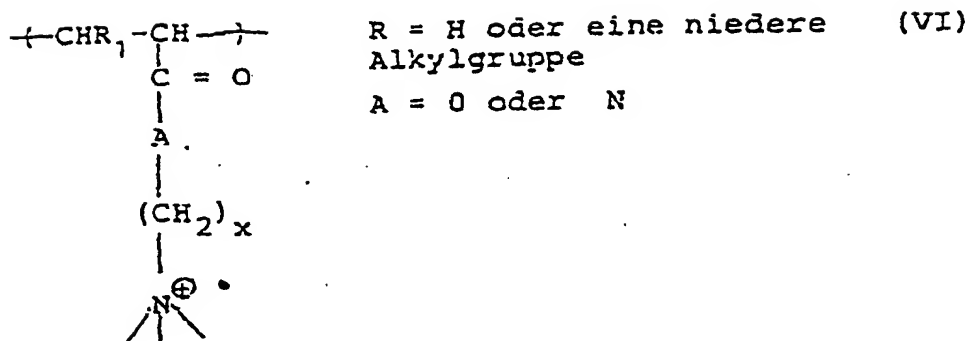
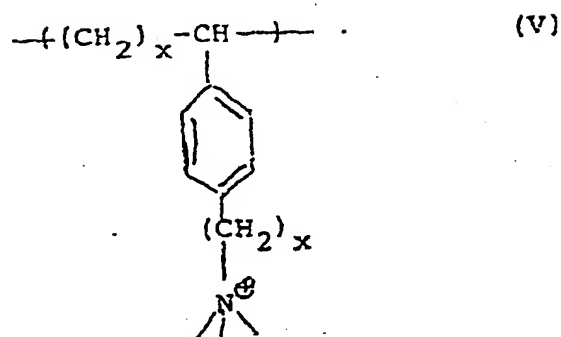
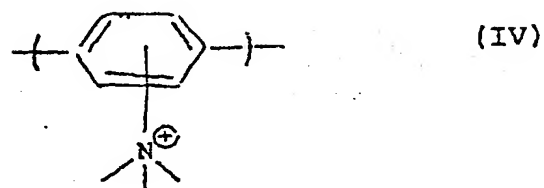
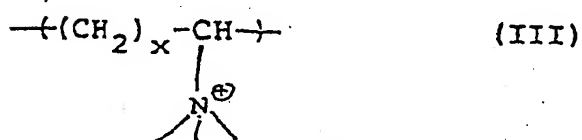
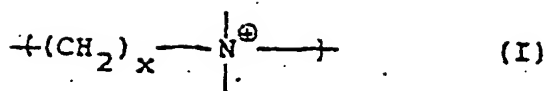
[0039] Die Herstellung erfolgt analog zu Beispiel A mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-%. Die Dispersion hat eine Ladungsdichte von 1,0 bis 2,0 mmol/g. Sie kann auch zur Bereitstellung des kationisierten Polymers (Komponente C) verwendet werden.

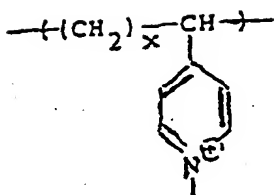
[0040] Die kationischen oder kationisierten wasserlöslichen Polymere (c) sind im allgemeinen dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Hauptkette und/oder in den Seitenketten quaternäre Stickstoffatome enthalten. Beispiele für derartige Verbindungen sind polymere Diallylverbindungen, Melamin-Formaldehydharze, Epichlorhydrinharze, Dicyandiamidharze, quaternäre Acrylate sowie anorganische Polymere, wie Polyaluminiumhydroxychlorid (PAC). Besonders hat sich hierbei Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid) (Poly-DADMAC) bewährt, das vorzugsweise ein Molekulargewicht von 45 000 und 120 000 und folgende mögliche Struktur aufweist:



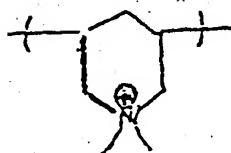
[0041] Andere geeignete kationische Polymere haben die Strukturen:

\* WS = Zahlenwerte, bezogen auf Wirksubstanz.

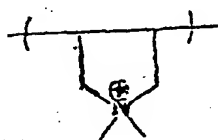




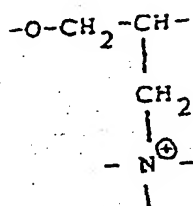
(VII)



(VIII)



(IX)

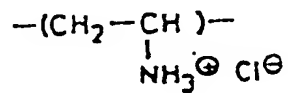


(X)

[0042] Des weiteren können folgende kationische Polymere für die Kationisierung bzw. für die Einstellung der kationischen Ladungsdichte (der Schutzkolloid-Dispersion) (b) eingesetzt werden, wobei von relativ niedermolekularen Verbindungen ausgegangen wird.

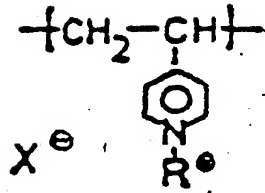
Polyvinylaminhydrochlorid:

[0043]



Polyvinylpyridiniumsalze

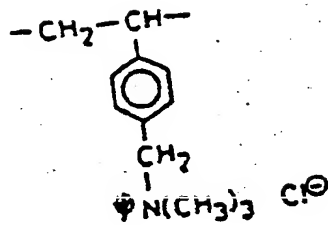
[0044]



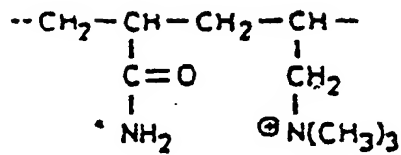
R= H, Methyl, Ethyl-, n-Butyl; X= OH, Cl, Br

Polyvinylbenzyltrimethyammoniumchlorid

[0045]

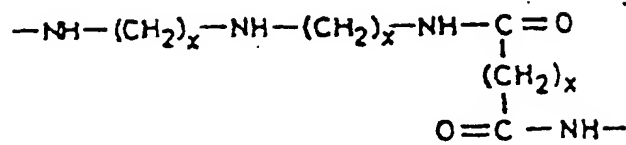


kationisch modifizierte Polyacrylamide (PAA)



Polyamidamine (PAAM)

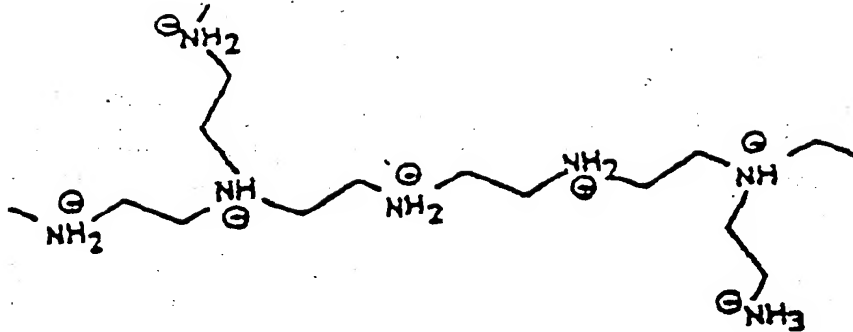
[0046]





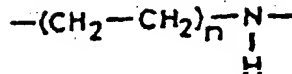
Polyethylenimin (PEI)

[0047]



Polyamine (PA)

[0048]



[0049] Neben diesen organischen kationischen Polymeren kann als anorganisches Polymer Polyaluminiumhydroxychlorid (PAC)  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$  verwendet werden.

[0050] Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der Komponenten a:b:c = 1:1-10:1-6. Dieses Verhältnis hängt von der Anzahl der Sulfogruppen im optischen Aufheller ab.

[0051] Nach der zweiten Ausführungsform stellt das kationisierte Polymer (c) ein Koazervat aus einem anionischen oder nichtionischem hydrophilen, OH-Gruppen enthaltenden Polymer, vorzugsweise einem Polysaccharid und/oder einem Polyvinylalkohol und einem kationischen Polymer dar. Das Koazervat hat eine geringere kationische Ladungsdichte als das kationische Polymer, wodurch eine Umhüllung des anionischen Aufhellers (a) mit dem Schutzkolloid (b) (wie bei der ersten Ausführungsform) nicht mehr nötig ist. Das Koazervat ist also nicht in der Lage, den anionischen Aufheller auszufällen. Auf diese Weise wird auch die Herstellung der Aufhellerdispersion vereinfacht.

[0052] Wenn der nicht umhüllte Aufheller (a) verwendet wird, ist der durch das nichtionische bzw. anionische Schutzkolloid gebildete Schutzüberzug über dem kationischen Polymer vorzugsweise dicker, da es sonst leichter zu einer Ausfällung oder Löschung des Aufhellers kommt. Der Schutzüberzug bewirkt, daß das Koazervat nur eine geringe elektrische Ladung hat. Es ist vor allen Dingen wichtig, daß bei Beginn der Vermischung des kationischen Polymers mit dem nichtionischen bzw. schwach anionischen Schutzkolloid noch kein Aufheller in der Dispersion vorhanden ist, sondern dieser erst nachträglich zugesetzt wird.

[0053] Es ist also nicht nötig, den Aufheller (a) zu umhüllen, wenn das kationische Polymer zuvor umhüllt wird.

[0054] Bei beiden Ausführungsformen kommt es darauf an, daß eine Komponente (Aufheller bzw. kationisches Polymer) immer umhüllt ist.

[0055] Bei der zweiten Ausführungsform kann das Schutzkolloid (b) ganz oder teilweise entfallen, wenn ein Überschuß an anionischem oder nichtanionischen Polysaccharid im Koazervat verwendet wird. Das Verhältnis zwischen optischem Aufheller (a) und dem vorstehend genannten Koazervat beträgt im allgemeinen etwa 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise etwa 10 bis 25 Gew.-%.

[0056] Die erfindungsgemäße Aufhellerdispersion hat vorzugsweise eine Feststoffkonzentration von etwa 5 bis 25 Gew.-%, wobei der Anteil des anionischen optischen Aufhellers etwa 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.

[0057] Ferner hat die erfindungsgemäße Aufhellerdispersion im allgemeinen einen pH-Wert, im Bereich von etwa 4,5 bis etwa 10 vorzugsweise von etwa 5,5 bis 7,5.

**[0058]** Die Ladungsdichte der erfindungsgemäßen Aufhellerdispersion beträgt vorzugsweise etwa 0,002 bis 0,8 mmol/g, insbesondere 0,08 bis 0,3 mmol/g. Die Ladungsdichte der Gesamtdispersion wird hierbei nach dem gleichen Verfahren bestimmt wie die Ladungsdichte der Schutzkolloid-Dispersion aus den Komponenten (a) und (b).

**[0059]** Nach einer weiteren Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Aufhellerdispersion zusätzlich ein feinteiliges, unlösliches Silicat enthalten. Das unlösliche Silicat stellt vorzugsweise ein Schichtsilicat, insbesondere ein quellfähiges smektitisches Schichtsilicat, einen Zeolith und/oder ein synthetisches Alkali- oder Erdalkali-Aluminiumsilicat, dar.

**[0060]** Man nimmt an, daß das Schichtsilicat das schwach kationische Koazervat adsorbiert, weil es anionisch ist. An dem Koazervat-Schichtsilicat-Komplex lagert sich auch der anionische Aufheller an, wodurch dessen Ausbluten vermieden wird. Außerdem hat der sorbierte Aufheller eine höhere Lichtstabilität.

**[0061]** Überraschenderweise wurde gefunden, daß trotz der Erhöhung des Füllstoffgehalts die Reißfestigkeit des behandelten Papiers erhalten bleibt, wenn der Füllstoff mit dem Schutzkolloid (b) und/oder dem kationischen oder kationisierten Polymer (c) umhüllt ist. Es tritt also ein Synergie-Effekt auf.

**[0062]** Die bevorzugt verwendeten Schichtsilicate adsorbieren den anionischen Aufheller, das Schutzkolloid und/oder das Koazervat an den äußeren Oberflächen oder zwischen den Schichten. Die besonders bevorzugten quellfähigen smektitischen Schichtsilicate bieten als Adsorbentien den genannten Komponenten eine größere Vielfalt unterschiedlicher Bindungsstellen an als andere Pigmente. Fast durchwegs werden die absorbierten Makromoleküle nicht wieder desorbiert, wenn die Lösung verdünnt wird oder der pH-Wert und die Ionenstärke geändert werden. Die smektitischen Schichtsilicate weisen aufgrund ihres Aufbaus ein hohes Wasserbindevermögen auf.

**[0063]** Das bekannteste quellfähige smektitische Schichtsilicat, Bentonit, ist ein Dreischichtmineral, in dem die Al-Oktaederschicht zwischen zwei Si-Tetraederschichten liegt. Isomorpher Ersatz von  $Al^{3+}$  durch  $Mg^{2+}$  in der mittleren Lamelle erzeugt negative Schichtladungen, die durch Kationen zwischen den Schichten kompensiert werden. Diese Kationen sind hydratisierbar, was im Falle von Natriumionen zur völligen Delaminierung der Schichten in wäßriger Suspension führen kann.

**[0064]** Die hohe Quellfähigkeit führt zu einer einfachen Delaminierung des Bentonits in die Einzellamellen. Aufgrund ihrer Oberfläche und deren Mikrostruktur (Ausbildung unzähliger Wasserstoff-Brückenbindungen) weisen delaminierte Bentonite eine sehr gute Adhäsion zu Papierfaser auf. Durch die Quellung erfolgende Aufteilung in einzelne Silicateschichten werden ferner die inneren Oberflächen auch für komplizierte polymere Moleküle zugänglich. Auch an den Außenflächen werden beachtliche Mengen von Makromolekülen gebunden, weil diese nur wenige Haftstellen benötigen. Die Bindung von polymeren Molekülen kann das Gefüge der Smektitteilchen drastisch verändert werden. Durch Verkleben der Pigmentteilchen über Makromoleküle wird die Wasserstabilität der erhaltenen Aggregate erhöht.

**[0065]** Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung einer kationisch modifizierten Aufhellerdispersion, wie sie vorstehend definiert ist; das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man (Variante 1) den anionischen optischen Aufheller (a) zunächst in einer oder mehreren Stufen mit dem nichtionischen bzw. schwach ionischen oder schwach kationischen Schutzkolloid (b) im wäßrigen Medium zusammenbringt und anschließend das kationische oder kationisierte Polymer (c) zusetzt, oder daß man (Variante 2) den anionischen Aufheller (a) mit dem Koazervat im wäßrigen Medium zusammenbringt.

**[0066]** Im allgemeinen wird das Verfahren nach Variante 1 so durchgeführt, daß man in der (den) ersten Stufe(n) den anionischen Aufheller in einem wäßrigen Medium vorlegt und diesem Medium unter Rühren das nichtionische bzw. schwach anionische oder schwach kationische Schutzkolloid zusetzt, bis man in die Nähe des Ladungsnullpunktes kommt bzw. diesen bis in den leicht positiven Bereich überschreitet, worauf man eine Dispersion des kationischen oder kationisierten Polymers (c) zusetzt.

**[0067]** Die Herstellung der kationisch modifizierten Aufhellerdispersion aus einem anionischen Aufheller (a) erfolgt also nach Variante 1 in mehreren Teilschritten, deren Ablauf exakt eingehalten werden muß, um Ausfällungsreaktionen zu vermeiden. Beim ersten Schritt ist dafür zu sorgen, daß durch die Zugabe der Schutzkolloide (b) eine optimale Fixierung des anionischen Aufhellers an den nichtionischen bzw. schwach kationischen Polymeren erfolgt. Dabei wird auch eine deutliche Reduzierung der anionischen Ladung des optischen Aufhellers erzielt.

**[0068]** Die Reduzierung der Ladung zeigt sich auch in einem deutlichen Anstieg der Viskosität, was durch eine Wechselwirkung zwischen Polykation und Polyanion bzw. Polyanion und nichtionischem Polymer bedingt ist. Trägt man die Viskositätszunahme gegen die zugegebene Menge an entgegengesetzt geladenem Polyelektrolyten auf, so erhält man S-förmige Kurven. Das Verfahren wird in der Literatur auch als Bestimmungsmethode herangezogen. Diese Methode wird auch erfindungsgemäß zur Bestimmung der Ladungsdichte der Schutzkolloiddispersion (b) und der kationisch modifizierten Aufhellerdispersion insgesamt angewendet. Diese Methode ist vorstehend näher definiert.

**[0069]** In wäßriger Lösung sind Polyelektrolyte dissoziiert in polyvalente Makroionen und eine äquivalente Anzahl solvatisierter niedermolekularer Gegenionen. Koazervation tritt auf, wenn eines der Polymere negativ und das andere positiv geladen ist. Man spricht auch von Komplexkoazervaten, heteropolaren Symplexen sowie Symplexen mit zusätzlicher Nebervalenzbindung (H-Brücken).

**[0070]** Nachstehend sind die Ladungsdichten einiger kationischer Polymerer angegeben:

kationisches Polymer	Ladungsdichte (mmol/g)
Poly-DADMAC	5,5 - 7,5
Dicyanidimid-Kondensatprodukt	2,5 - 3,5
Kationische MF- Harze	3,0 - 4,0
Polyamin-Epichlorhydrin-Harze	3,5 - 4,5
Polyethylenimin (PEI)	5 - 10

[0071] Nach der Variante 2 wird der nicht umhüllte anionische Aufheller (a) vorzugsweise erst nach der Bildung des Koazervats zugesetzt.

[0072] Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der vorstehend beschriebenen kationischen Aufhellerdispersionen bei der Papierherstellung (in der Masse), bei der Oberflächenleimung, beim Streichen von Papier sowie zur Aufhellung der Füllstoff- und Streichfarbepigmente.

[0073] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin das Papier, das die vorstehend beschriebenen Aufhellerdispersionen enthält oder damit bestrichen ist.

[0074] Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele erläutert (Variante 1, Beispiele 1 bis 8, Variante 2, Beispiele 9 bis 12):

#### Beispiel 1

[0075] 100 Gew.-Teile eines anionischen Stilbenderivat-Aufhellers (Handelsware) mit 6 Sulfogruppen (LEUKOPHOR® SHR-flüssig, Hersteller Clariant Deutschland GmbH) werden in einem Becherglas vorgelegt. Dann werden langsam unter Rühren 50 Gew.-Teile einer (30%-igen) PVP K 30-Lösung zugegeben. Anschließend werden 10 Gew.-Teile einer 10%-igen PEG-(MG 2000)-Lösung unter Rühren zudosiert, worauf 40 Gew.-Teile Wasser 10 min. unter Rühren gut eingemischt werden. Dann werden 80 Gew.-Teile der schwach kationischen PVA-Dispersion von Beispiel A ganz langsam unter Rühren zudosiert, 10 min. gut durchgemischt und mit 30 Gew.-Teilen Wasser versetzt. Die Ladungsdichte der Dispersion beträgt 0,06 mmol/g.

[0076] Dann werden 60 Gew.-Teile der kationischen PVA-Dispersion von Beispiel B (als Teil der Komponente (c)) ganz langsam unter Rühren zudosiert und 15 min. gut durchgemischt. Schließlich werden 20 Gew.-Teile einer 5 %igen Poly-DADMAC-Lösung (Rest der Komponente (c)) und 25 Gew.-Teile einer PAC-Lösung (Cartafix LA-flüssig) zugegeben. Die fertige Dispersion hat eine Ladungsdichte von 0,3 mmol/g.

#### Beispiel 2

[0077] 100 Gew.-Teile eines anionischen Distyryl-Diphenylderivat-Aufhellers (Uvitex® NFW; Hersteller Ciba-Geigy; enthält auch PEG und ein Tensid) werden in einem Becherglas vorgelegt. Dann werden 50 Gew.-Teile einer (30%-igen) PVP K 30 - Lösung und 50 Gew.-Teile Wasser zugegeben.

[0078] Die Mischung wird unter Rühren (10 min.) gut durchgemischt. Dann werden 90 Gew.-Teile der schwach kationischen PVA-Dispersion (von Beispiel A) ganz langsam unter Rühren zudosiert, und die Mischung wird 10 min. gut durchgerührt. Die Ladungsdichte der Dispersion beträgt 0,009 mmol/g.

[0079] Dann werden 40 Gew.-Teile Wasser, 70 Gew.-Teile der kationischen PVA-Dispersion von Beispiel B ganz langsam unter Rühren zudosiert und 15 min. gut durchgemischt. Schließlich werden 25 Gew.-Teile einer 5%-igen Poly-DADMAC-Lösung zugesetzt.

[0080] Die so erhaltene kationische Aufhellerdispersion hat eine Ladungsdichte von 0,085 mmol/g.

#### Beispiel 3

[0081] 100 Gew.-Teile eines anionischen Aufhellers (Tinopal® SK B von Ciba-Geigy, ein Distyryl-Diphenylderivat-Aufheller) werden in einem Becherglas vorgelegt.

[0082] Dann werden 30 Gew.-Teile 30-%ige PVP K30 -Lösung und 50 Gew.-Teile Wasser zugegeben und unter Rühren 10 min. gut durchgemischt. Anschließend werden 75 Gew.-Teile der kationischen PVA-Dispersion von Beispiel A ganz langsam unter Rühren zudosiert und 10 min. gut durchgemischt. Die Ladungsdichte der Dispersion beträgt 0,01 mmol/g.

[0083] Dann werden nochmals 30 Gew.-Teile Wasser und 85 Gew.-Teile der kationischen PVA-Dispersion von Beispiel B ganz langsam unter Rühren zudosiert und 15 min. gut durchgemischt.

[0084] Die so erhaltene kationisch modifizierte Aufhellerdispersion hat eine Ladungsdichte von 0,12 mmol/g.

#### Beispiel 4

[0085] 100 Gew.-Teile eines anionischen Aufhellers (Uvitex® NFW) [von Ciba-Geigy, ein Distyryl-Diphenylderivat-Aufheller] werden in einem Becherglas vorgelegt. Dann werden 70 Gew.-Teile einer (30%-igen) PVP K 30-Lösung und 40 Gew.-Teile Wasser zugegeben. Nach 10 min. werden 40 Gew.-Teile einer (15%-igen) PVA-Lösung (Mowiol 4-98) langsam zudosiert. Die Mischung wird 10 min. mit 30 Gew.-Teilen Wasser verrührt. Die Ladungsdichte der Dispersion beträgt 0,2 mmol/g.

[0086] Dann werden 90 Gew.-Teile des kationischen PVA von Beispiel B ganz langsam unter Rühren zudosiert werden. Die Dispersion wird 15 min. gut durchgemischt, worauf 30 Gew.-Teile einer 5%-igen Poly-DADMAC-Lösung zugesetzt werden.

[0087] Die Ladungsdichte der so erhaltenen kationisch modifizierten Aufhellerdispersion beträgt 0,002 mmol/g.

#### Beispiel 5

[0088] 100 Gew.-Teile eines anionischen Aufhellers (Uvitex® NFW) werden in einem Becherglas vorgelegt. Dann werden 250 Gew.-Teile einer kationischen PVA-Dispersion (Cartabond® VP WSI, Clariant Deutschland GmbH) langsam unter Rühren zudosiert. Die Ladungsdichte der Dispersion beträgt 0,1 bis 0,2 mmol/g.

[0089] Diese Dispersion wird mit 60 Gew.-Teilen Wasser und 40 Gew.-Teilen kationischer PVA-Dispersion von Beispiel B 15 min. unter Rühren gut durchgemischt. Anschließend werden 35 Gew.-Teile einer 5%-igen Poly-DADMAC-Lösung langsam unter Rühren zudosiert.

[0090] Die kationisch modifizierte Aufhellerdispersion hat eine Ladungsdichte von 0,04 mmol/g.

#### Beispiel 6

[0091] 100 Gew.-Teile eines anionischen Stilbenderivat-Aufhellers mit 6 Sulfogruppen (LEUKOPHOR® SHR-flüssig) werden in einem Becherglas vorgelegt, worauf 45 Gew.-Teile Wasser zugesetzt werden. 200 Gew.-Teile der kationischen PVA-Dispersion von Beispiel A werden ganz langsam unter Rühren zudosiert und 10 min. gut durchgemischt. Dann werden 20 Gew.-Teile Wasser und 10 Gew.-Teile PVP K 30 und 5 Gew.-Teile 10%-ige PEG zudosiert und 15 min. gerührt. Die Ladungsdichte der schwach kationischen Schutzkolloiddispersion beträgt 0,01 mmol/g.

[0092] Dann werden 60 Gew.-Teile kationische PVA-Dispersion von Beispiel B ganz langsam unter Rühren zudosiert, worauf 15 min gut durchgemischt wird. Schließlich werden 30 Teile Polyaluminiumchlorid-(PAC)-Lösung (Cartafix® LA-flüssig) zugesetzt.

[0093] Mit der PVP K 30-Lösung wird eine zusätzliche Stabilisierung der Dispersion erzielt. Die PAC-Lösung ohne Zusatz des Schutzkolloids und des kationisierten Polymers würde die Fluoreszenz des Stilbenderivat-Aufhellers normalerweise löschen. Im vorliegenden Beispiel kann es jedoch zur weiteren Ladungseinstellung verwendet werden.

[0094] Die Ladungsdichte der kationisch modifizierten Aufhellerdispersion beträgt 0,4 mmol/g.

#### Beispiel 7

#### Weißgradverbesserung mit AP-Stoff im Zeitungsdruck durch kationisch modifizierten optischen Aufheller

[0095] 5 g eines Altpapierfaserstoffs, der aus der laufenden Produktion eines Zeitungsdruckherstellers stammt, werden nach dem Deinkingvorgang entnommen und dann in 1 Liter Wasser suspendiert. Als Hilfschemikalien werden 0,5 % Aluminiumsulfat, 0,25 Gew.-% eines kationischen Polymers (Poly-DADMAC) und 0,4 Gew.-% eines Retentionshilfsmittels (Polyethylenimin) zugesetzt. Dieser Vorgang wird ein zweites und drittes Mal wiederholt, nur mit dem Unterschied, daß vor der Zugabe des Retentionsmittels 0,2 Gew.-% eines optischen Aufhellers (0,65 Gew.-% des kationischen Polymergemisches) von Beispiel 2 bzw. 6 zugegeben werden. Die Stoffsuspension wird auf 6 Liter verdünnt und mittels eines Rapid-Köthen-Blattbildungsgeräts entwässert. Die Bestimmung des Weißgrades (R 457) erfolgt in Anlehnung an DIN 53245, Teil 1 + 2, und die Bestimmung der Helligkeit mit einem Gerät, das die Anforderungen von DIN 53145, Teil 1 erfüllt. Die Bestimmung des Gelbstiches erfolgt nach DIN 53 145.

[0096] Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

	WG (mit UV)	Helligkeit	Gelbstich
AP-Stoff ohne opt. Aufheller	62,6	68,1	11,3
AP-Stoff mit kat. Aufheller Beisp. 2	65,1	68,6	8,9
AP-Stoff mit kat. Aufheller Beisp. 6	64,8	68,7	9,4

Beispiel 8Herstellung inkjet-geeigneter, gestrichener Papiere

[0097] Die Qualität des Inkjet-Ausdruckes wird von den mechanischen Voraussetzungen der verwendeten Drucker sowie von den chemisch-physikalischen Eigenschaften von Tinte und Bedruckstoff bestimmt.

[0098] Es zeigte sich, daß mit bestimmten kationischen Polymergemischen und mit den erfindungsgemäßen kationisch-modifizierten optischen Aufhellern, bedingt durch die Verbesserung der Adsorption und Fixierung des anionischen Inkjet-Farbstoffes, neben einer ausgezeichneten Weißgradverbesserung (Erzielung von Aufhellverbesserung in kationischen Systemen) sich auch eine Verbesserung der Inkjet-Qualität erzielen läßt. Die hergestellten Streichfarben wurden mittels eines motorisierten Handrakels (Erichsen K Control Coater) auf holzfreie, oberflächengeleimtes Rohpapier von 80 g/m<sup>2</sup> mit einer Auftragsmenge von 10g/m<sup>2</sup> appliziert.

[0099] Für die Herstellung der Streichfarbenansätze wurden folgende Geräte verwendet:

[0100] Zum Lösen des PVA sowie zum Stärkeaufschluß ein automatischer Laborkocher; zum Dispergieren der Pigmente ein hochscherendes Dispergiergerät (Labordisperger mit Zahnscheibe); zum Mischen der einzelnen Komponenten ein Labormischer mit Propellerrührer; zur Messung der rheologischen Eigenschaften, d.h. zur Bestimmung der low- und high-shear-Viskosität ein Brookfield- und Rotationsviskosimeter nach ISO 2555 (89) und DIN 53 214 (02.82).

[0101] Der pH-Wert wurde mit einer Glaselektrode bestimmt, das Zeta-Potential nach PTS-RS: 016/93 nach dem Prinzip der Mikroelektrophorese gemessen (vgl. auch "Zeta-Potential-Symposium", München 1988, Tagungsband, S. 5-7).

[0102] Die gestrichenen Papiere wurden in einem Umluft-Trockenschrank bei 50°C getrocknet. Für das Bedrucken der gestrichenen Papiere wurde ein Canon BJC 4000-Drucker bzw. ein Hewlett-Packard (HP) DJ 850-Drucker verwendet. Die Weißgradbestimmung (Farbortbestimmung) erfolgte nach DIN 53 145, Teil 1 und Teil 2 (04.92) mit und ohne UV-Anteil. Die Rezeptur sowie die Eigenschaften der Streichfarbe und die Beurteilung der gestrichenen Papiere sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Rezeptur:

[0103]

Rohstoffe	Versuch 1 (Vergleich)	Versuch 2 (Erfindung)
Säureaktivierter Bentonit (Jetsil 15®- Süd-Chemie AG)	65	65
Aluminiumhydroxid Martinfen® OL 107 - Martinswerk	35	35
Kationische Stärke	42	42
Poly-DADMAC*	3,5	3,5
PVP-K 30	1,0	1,0
optischer Aufheller (anionisch)	3,5	
optischer Aufheller (Erfindung Beispiel 2)		3,5
(x) Pigmentdispersion	2,5 Teile Poly-DADMAC 2,5 Teile PAC (Locron)	

Eigenschaften der Streichfarbe:

[0104]

	Versuch 1	Versuch 2
Feststoffgehalt Gew.-%	31,0	31,8
Brookfield 50 Upm (mPas)	108	98,0
Brookfield 100 Upm (mPas)	160	145
pH-Wert	6,1	6,0
Zeta-Potential (mV)	+ 28 mV	+ 34 mV

Beurteilung der gestrichenen Papiere:

[0105]

	Versuch 1	Versuch 2
Weißgrad R 457 mit UV	81,7	89,8
<u>Inkjet-Drucker (Canon)</u>		
Bleeding	(+)	+
Mottling	+	(+)
optische Dichte	(+)	+
<u>Inkjet-Drucker (HP 850)</u>		
Bleeding	+	+
Mottling	(+)	+
optische Dichte	(+)	+

[0106] Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß sich durch die Zugabe der erfindungsgemäßen kationisch modifizierten Aufhellerdispersion nicht nur erheblich Weißgradverbesserungen erzielen lassen, sondern auch verbesserte Inkjet-Druckergebnisse im Vergleich zur Standardrezeptur erhalten werden. Ein weiteres Ergebnis der Laborversuche war, daß unterschiedliche Drucker (Canon bzw. HP) sehr unterschiedliche Druckerergebnisse auf demselben Papier liefern können.

Beispiel 9Herstellung einer kationischen Leimpresenformulierunga) Zubereitung der kationischen Stärke

[0107] Pulverförmige kationische Stärke (C-Film 5960, Hersteller Cerestar) wird in einem Stärkekocher oder einem Wasserbad durch Zusatz von Wasser (Feststoffgehalt 25 Gew.-%) bei 90°C 30 min. aufgeschlossen.

[0108] Diese Stärke dient als Vergleichssubstanz.

b) Kationisches Stärkekoazervat:

[0109] 94 Gew.-Teile einer anionischen Maisstärke (C Size 05597, Hersteller Cerestar®) werden mit 6 Gew.-Teilen trockenem Poly-DADMAC (MG 200.000) gut vermischt und unter Zusatz von Wasser (Feststoffgehalt 25 Gew.-%) in einem Stärkekocher oder Wasserbad 30 min. bei 90°C aufgeschlossen. Die Ladungsdichte des Koazervats beträgt 0,42 mmol/g;

c) Herstellung von kationischen Leimpresenformulierungen und Auftrag auf ein holzfreies (hf) Rohpapier

[0110] Unter Verwendung der aufgeschlossenen kationischen Stärke (a) bzw. des kationischen Stärkekoazervats (b) wurden mit einer kationischen synthetischen Polyacrylat-Dispersion als Leimungsmittel (Basoplast® 280 D BASF) durch Zusammenmischen die nachstehend angegebenen kationischen Leimpresseformulierungen hergestellt.

# EP 1 055 774 A1

[0111] Zu jeder dieser kationischen Leimpresenformulierung wurden jeweils 50 g/Liter (WS) anionischen Stilben-derivat-Aufhellers mit 6 Sulfogruppen (Leukophor® SHR-flüssig) unter Rühren zugegeben. Diese Leimpresenformulierung wurde mit einem motorisierten Handrakel bzw. Filmziehgerät (Hersteller: Ericksen GmbH) mit einem Rakelstab Nr. 4 (36 µm) auf ein holzfreies Streichrohpapier von 70 g/m<sup>2</sup> ohne optischen Aufheller im Rohpapier aufgetragen. Die gestrichenen Papiere wurden in einem Umlufttrockenschrank bei 65°C getrocknet.

[0112] Die Rezeptur der Leimpresenformulierung und die Versuchsergebnisse sind nachstehend angegeben.

Rezeptur	CIE-Weiße	R457 mit UV	R457 ohne UV
80 Gew.-Teile kationisiertes Stärkekoazervat + 20 Gew.-Teile Basoplast® 280 D (Formulierung b)	121,5	98,27	79,08
80 Gew.-Teile C*-Film 5962 + 20T Basoplast® 280 D (Formulierung a)	108,2	92,46	80,16

\* = kationische Stärke

[0113] Die Weißgradbestimmung erfolgte nach DIN 53 145, Teil 1 und Teil 2 mit und ohne UV-Anteil. Die Ergebnisse zeigen, daß sich mit dem kationischen Stärke-Koazervat (b) im Vergleich zu kationischer Stärke mit kationischem Leimungsmitteln erhebliche Weißgradsteigerung, die bis zu 15 CIE-Weissen, höher liegen, erzielen lassen.

## Beispiel 10

### Herstellung von kationischen Inkjet-Streichfarben

[0114] Nach der Arbeitsweise von Beispiel 8 wurden Inkjet-Streichfarben hergestellt.



Rezeptur:

[0115]

	Rohstoffe	Versuch 1 (Vergleich)	Versuch 2 (Erfindung)
10	Säureaktivierter Bentonit (Jetsil SK30®- Süd-Chemie AG)	100	100
15	Kationische Stärke (C*- Film 5962)	40	
20	Kationisches Stärke- Koazervat (von Beispiel 8, b)	-	40
25	anionischer Aufheller (Leukophor® SHR von Beispiel 1), nicht umhüllt	0,7	0,7
	Poly-DADMAC*	3,5	3,5
30	PVP-K 30	1,0	1,0
35	* Pigmentdispersion; 2 Gew.-Teile Poly-DADMAC 1,5 Gew.-Teile PAC (Locron®, Clariant)		

Eigenschaften der Streichfarbe:

[0116]

	Versuch 1	Versuch 2
45	Feststoffgehalt Gew.-%	30,5
	Brookfield 50 Upm (mPas)	104
	Brookfield 100 Upm (mPas)	148
	pH-Wert	6,6
50	Zeta-Potential (mV)	+36

Beurteilung der gestrichenen Papiere:

[0117]

	Versuch 1	Versuch 2
CIE-Weiße	105,5	116,8
Weißgrad R 457 mit UV	81,7	89,8

[0118] Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß sich durch die Zugabe des erfindungsgemäßen kationischen Stärke-Koazervats erhebliche Weißgradverbesserungen erzielen lassen. Daneben zeigten die mit dem Stärke-Koazervat gestrichenen Papiere im Hinblick auf Inkjet-Bedruckbarkeit tendenziell bessere Ergebnisse. Durch den Einsatz dieser kationischen Stärke-Koazervate lassen sich somit Papiere mit kationischen Hilfsmitteln bei kationischen Streichfarben mit hoher Weiße wirtschaftlich herstellen.

Beispiel 11Weißgradsteigerungen von optischen Aufhellern mit "kationischem Bentonit-Stärke-Compound"

[0119] In einem Becherglas wurde ein alkalisch aktivierter Bentonit Perstab® OA, Hersteller Süd-Chemie AG) durch Zusatz von Wasser unter Rühren gut dispergiert, bis der Feststoffgehalt der Dispersion 20 Gew.-% betrug. Zu dieser Dispersion wurden 4 Gew.-Teile des kationischen Stärke-Koazervats von Beispiel 9 (Feststoffgehalt 25 Gew.-%) langsam unter Rühren zugesetzt und 20 min. unter Rühren dispergiert (kationischer Bentonit-Stärke-Compound).

[0120] Zu dieser Dispersion wurden 0,2 Gew.-Teile (bezogen auf 1 Gew.-Teil Bentonit) des optischen Aufhellers von Beispiel 1 unter Rühren zugegeben. Die Dispersion wurde anschließend im Trockenschrank bei 80°C eingetrocknet. Zum Vergleich wurde eine unbehandelte 20 %-ige Bentonit-Dispersion im Trockenschrank eingetrocknet.

[0121] Nach der Trocknung bis zur Gewichtskonstanz wurden die Proben gemahlen. Aus dem Pulver wurden Preßlinge hergestellt, deren Weißgrad, Gelbwert und Helligkeit insbesondere folgende Ergebnisse erhalten.

	Bentonit unbehandelt (Vergleich)	mod. Bentonit mit opt. Aufheller (Erfindung)
R457 mit UV	66,3	70,2
Gelbwert	11,4	9,4
Helligkeit	85,2	87,5

[0122] Der Gelbwert und die Helligkeit wurden wie nach Beispiel 7 bzw. 8 bestimmt.

[0123] Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß bei dem modifizierten Bentonit mit optischem Aufheller eine Verbesserung des Weißgrades gegenüber dem unbehandelten Bentonit um 4 Punkte, eine Steigerung der Helligkeit um 2 Punkte und eine Reduktion des Gelbstichs um etwa 3 Punkte erzielbar sind.

Beispiel 12Vermeidung des Ausblutens von optischen Aufhellern durch Adsorption an dem "kationischen Bentonit-Stärke-Compound":

[0124] Durch den vermehrten Einsatz von anionischem Aufheller, insbesondere bei Verwendung von 6 Sulfo-Typen mit geringer Faseraffinität, kommt es zu verstärktem Ausbluten des Aufhellers. Dies führt zu erheblichen Produktionsproblemen. Durch die Adsorption des Aufhellers an der aktiven "Bentonit-Stärke-Compound-Grenzfläche" wird der Aufheller mit einem geringen wirtschaftlichen Aufwand gebunden.

[0125] Mit den in Beispiel 9 beschriebenen "kationischen Bentonit-Stärke-Compound" ohne optischen Aufheller wurden auf einem RK-Blattbildner Laborblätter hergestellt.

[0126] Zu diesem Zweck wurden 5 g eines Altpapierfaserstoffs, der aus der laufenden Produktion eines Kar-

tonwerkes stammte, in 1 Liter Wasser suspendiert. Als Hilfschemikalien wurden 0,2 Gew.-% Aluminiumsulfat und 0,3 Gew.-% eines Retentionshilfsmittels (Polyethylenimin) zugesetzt.

[0127] In zwei weiteren Versuchen wurden vor der Zugabe des Retentionshilfsmittels 2,5 bzw. 5 Gew.-% Bentonit-Stärke-Compound zugegeben. Die Stoffsuspensionen werden jeweils auf 6 Liter verdünnt und mittels eines Rapid-Köthen-Blattbildungsgerätes entwässert. Die Bestimmung des Weißgrades (R457) erfolgte in Anlehnung an DIN 53 245, Teil 1+2. Die Bestimmung des Gelbstichs erfolgte nach DIN 53 145. Die flächenbezogene Masse wurde nach DIN EN ISO 536, die Bruchkraft, Bruchdehnung und Reißlänge nach DIN EN ISO 1924-1 und die Ausblutechtheit nach DIN EN 646 und 648 bestimmt. Die Ergebnisse sind in nachstehend angegeben.

Prüfmethode	Einheit	Nullprobe	2,5%-Compound	5%-Compound
Aschegehalt	%	14,6	15,7	17
Flächengewicht	g/m <sup>2</sup>	127	119	122
Bruchkraft	N	57	56,5	56,7
Dehnung	%	1,9	2,1	1,8
Reißlänge	km	2970	3230	3160
Farbwert	L D65	72,48	72,67	72,69
Weißgrad R457	%	36,11	36,39	36,54
ohne UV Weißgrad	%	37,29	38,1	38,4
mit UV R457				
Gelbwert	DIN 6167	23	22,8	22,4
CIE-Weiße	%	-6	-4,9	-4
Ausblutechtheit	OS*/US*	OS*/US*	OS*/US*	OS*/US*
Wasser	2 1	4 4	5 5	
Essig	2 1	4 4	4 5	
Soda	1 1	3 4	4 4	
Öl	5 4	5 5	5 5	

\* OS = Oberseite; US = Unterseite

[0128] Die Untersuchungen zeigen, daß durch die Adsorption des Aufhellers an der kationischen Grenzfläche (Stärke-Koazervat) das Ausbluten des optischen Aufhellers stark reduziert bzw. ganz unterbunden werden kann. Die Bindung des freien, nicht auf der Faser aufgezogenen anionischen Aufhellers an dem kationischen Bentonit-Stärke-Compound wird auch durch die etwas höhere Weiße mit UV-Anregung bestätigt, obwohl bei den vorgegebenen niedrigen Weißgraden mit optischen Aufhellern grundsätzlich kein großer Aufhellereffekt zu erwarten ist. Die Untersuchungsergebnisse zeigen weiterhin eine verbesserte Füllstoffretention bei Verwendung des kationischen Bentonit-Compounds sowie trotz der erhöhten Füllstoffgehalte eine Zunahme der Festigkeitseigenschaften. Zu erwarten wäre eine Verringerung der Festigkeit gewesen.

#### Patentansprüche

1. Kationisch modifizierte Aufhellerdispersion für die Papierindustrie, enthaltend (a) einen anionischen optischen Aufheller, (b) ein nichtionisches, anionisches oder schwach kationisches Schutzkolloid und (c) ein kationisches oder kationisiertes Polymer.
2. Aufhellerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der anionische optische Aufheller ein Stilben-derivat oder eine Distyryldiphenylverbindung darstellt.

3. Aufhellerdispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische Schutzkolloid Polyvinylalkohol (PVA), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyethylenglykol (PEG), Polyacrylamid (PAA) und/oder ein nichtionisches oder amphoterisches Polysaccharid, das anionische Schutzkolloid ein Polysaccharid mit einer Ladungsdichte von bis zu etwa 1,5, vorzugsweise bis zur etwa 1,0 mmol/g und das schwach kationische Schutzkolloid ein kationisiertes Polysaccharid, wie Galaktomannan oder Guar mit einer Ladungsdichte von bis zu etwa 1 mmol/g darstellt.
4. Aufhellerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das anionische Schutzkolloid ein Polysaccharid aus der Gruppe der anionischen natürlichen oder modifizierten Stärken, Galaktomanane (Guar) Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose und/oder Hydroxyethylstärke ausgewählt ist.
5. Aufhellerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische oder kationisierte wasserlösliche (c) Polymer in der Hauptkette und/oder in den Seitenketten quaternäre Stickstoffatome enthält.
6. Aufhellerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer Poly-DADMAC, ein Epichlorhydrinharz, ein Dicyanidamidharz und/oder ein Melamin-Formaldehydharz darstellt.
7. Aufhellerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Komponenten  $a : b : c = 1 : 1 - 10 : 1 - 6$  beträgt.
8. Aufhellerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das kationisierte Polymer (c) ein Koazervat aus einem anionischen oder nichtionischem hydrophilen, OH-Gruppen enthaltendem Polymer, vorzugsweise einem Polysaccharid und/oder einem Polyvinylalkohol, und einem kationischen Polymer darstellt.
9. Aufhellerdispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Überschuß an anionischem oder nichtionischem Polysaccharid im Koazervat dieser Überschuß das Schutzkolloid (b), ganz oder teilweise ersetzt.
10. Aufhellerdispersion nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis zwischen optischem Aufheller (a) und Koazervat etwa 5 bis 40, vorzugsweise etwa 10 bis 25 beträgt.
11. Aufhellerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des anionischen optischen Aufhellers (a) etwa 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.
12. Aufhellerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11, gekennzeichnet durch einen pH-Wert von etwa 4,5 bis etwa 10, vorzugsweise von etwa 5,5 bis 7,5.
13. Aufhellerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungsdichte der Dispersion etwa 0,002 bis 0,8 mmol/g, vorzugsweise etwa 0,08 bis 0,3 mmol/g beträgt.
14. Aufhellerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein feinteiliges unlösliches Silicat enthält.
15. Aufhellerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das unlösliche Silicat ein Schichtsilicat, vorzugsweise ein quellfähiges smektitisches Schichtsilicat, und/oder ein synthetisches Alkali- oder Erdalkali-Aluminiumsilicat darstellt.
16. Verfahren zur Herstellung einer kationisch modifizierten Aufhellerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man (Variante 1) den anionischen optischen Aufheller (a) zunächst in einer oder mehreren Stufen mit dem Schutzkolloid (b) in wäßrigem Medium zusammenbringt und anschließend das kationische oder kationisierte Polymer (c) zusetzt, oder daß man (Variante 2) den anionischen optischen Aufheller (a) mit dem Koazervat in wäßrigem Medium zusammenbringt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man (Variante 1) in der (den) ersten Stufe(n) den anionischen Aufheller (a) in einem wäßrigen Medium vorlegt und diesem Medium unter Rühren das nichtionische bzw. anionische oder schwach kationische Schutzkolloid (b) zusetzt, bis man in die Nähe des Ladungsnullpunkt s kommt bzw. diesen bis in den leicht positiven Bereich überschreitet, worauf man eine Dispersion des kationischen oder kationisierten Polymers (c) zusetzt.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß man das feinteilige unlösliche Silicat auf einer beliebigen Stufe des Verfahrens, vorzugsweise auf der letzten Stufe, zusetzt.

19. Verwendung der kationisch modifizierten Aufhellerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 15 bei der Papierherstellung (in der Masse), bei der Oberflächenleimung, beim Streichen von Papier sowie zur Aufhellung der Füllstoff- und Streichfarbepigmente.

20. Papier, enthaltend eine oder gestrichen mit einer kationisch modifizierte(n) Aufhellerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 16 bis 18.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 11 0803

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 712 960 A (CIBA GEIGY AG) 22. Mai 1996 (1996-05-22)		D21H21/30 C08K5/00
A,D	CH 617 453 A (CIBA GEIGY AG) 30. Mai 1980 (1980-05-30)		
A,D	DE 26 28 571 A (MOBIL OIL DEUTSCHLAND) 29. Dezember 1977 (1977-12-29)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			D21H C08K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27. Juli 2000	Prüfer Songy, O
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 0803

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-07-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0712960	A	22-05-1996	GB	2294708 A, B	08-05-1996
			JP	8209013 A	13-08-1996
			US	5830241 A	03-11-1998
CH 617453	A	30-05-1980	AR	217642 A	15-04-1980
			BR	7701435 A	09-05-1978
			DE	2709636 A	15-09-1977
			FI	770298 A	11-09-1977
			FR	2343853 A	07-10-1977
			GB	1533353 A	22-11-1978
			SE	7702648 A	11-09-1977
DE 2628571	A	29-12-1977	AT	369453 B	10-01-1983
			AT	449677 A	15-05-1982
			CS	203160 B	27-02-1981
			DE	2660366 C	31-01-1985
			FR	2355955 A	20-01-1978
			GB	1591322 A	17-06-1981
			SE	441018 B	02-09-1985
			SE	7707249 A	26-12-1977
			SE	459860 B	14-08-1989
			SE	8204938 A	30-08-1982

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang: siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82